



Patentamt
2200 HP, Hapweg 210
311 20 440 2040
Fax 311 20 440 3010
Fax 311 20 440 3010

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
Division

Office européen
des brevets

Département à
La Haye
Division de la
Recherche

VOSSIUS & PARTNER
Siebertstrasse 4
81675 München
ALLEMAGNE

EINGETRACHTET
VON

23

Datum/Date

28.11.01

Zeichen/Ref. Ref

E 2968 EP

Anmeldung Nr. Application No. Demande n. Patent Nr. Patent No. Brevet n.

00911285.5-2102-JP0001750

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

Kaneka Corporation

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

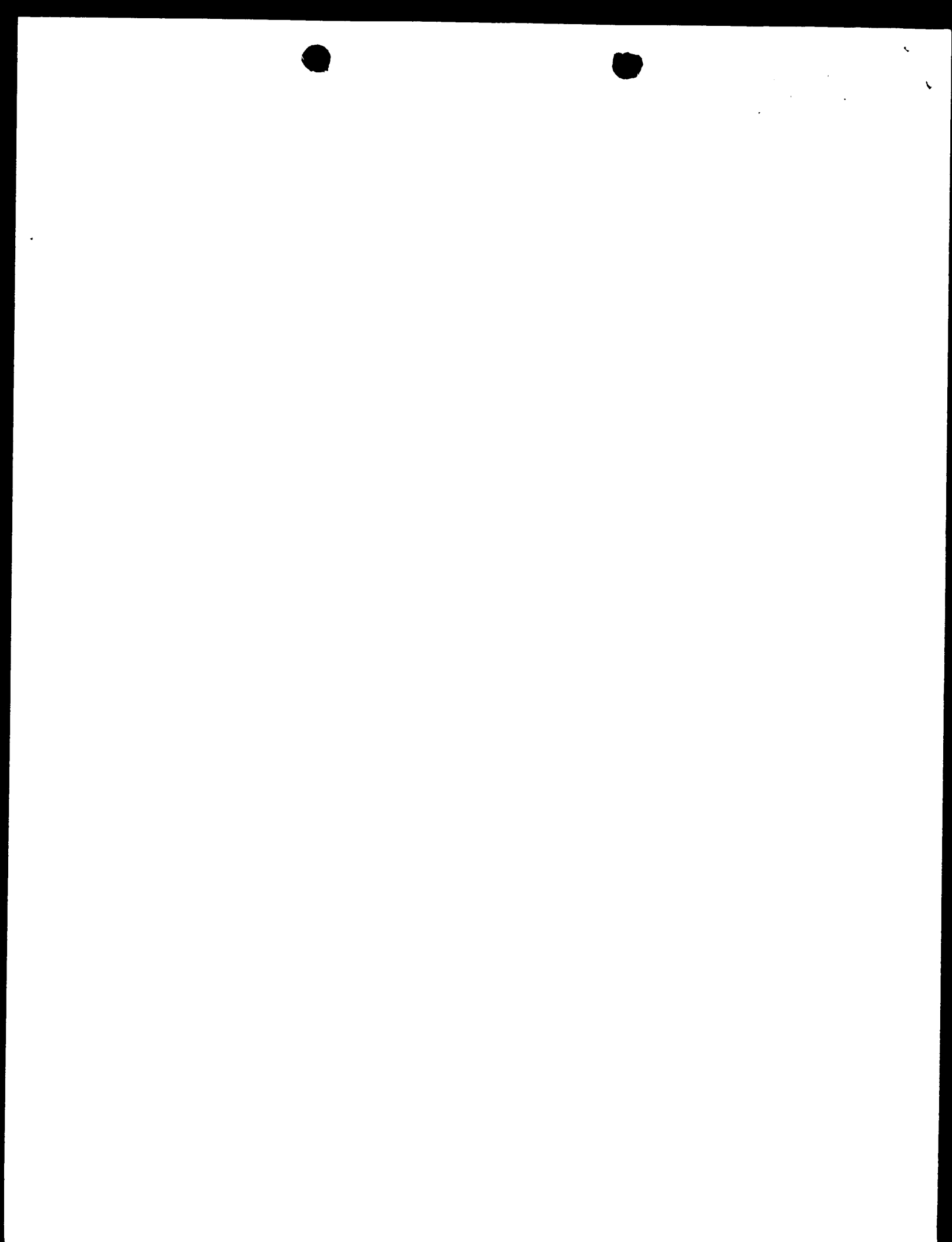
If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.







European Patent
Office

SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 00 91 1285

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A	US 5 061 739 A (SHIMIZU CHIYUKI) 29 October 1991 (1991-10-29) * claim 1 *	1	C08L83/04 C08L101/00 C08K5/10 C08K5/541
A	EP 0 473 793 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 11 March 1992 (1992-03-11) * claim 1 *	1	C08G59/40 C08G59/68 C08G65/336
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08G
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 21 November 2001	Examiner Von Kuzenko, M
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
<input checked="" type="checkbox"/> particularly relevant if taken alone <input checked="" type="checkbox"/> particularly relevant if combined with another document of the same category <input checked="" type="checkbox"/> technological background <input checked="" type="checkbox"/> non-written disclosure <input checked="" type="checkbox"/> intermediate document		<input checked="" type="checkbox"/> theory or principle underlying the invention <input checked="" type="checkbox"/> earlier patent document, but published on, or after the filing date <input checked="" type="checkbox"/> document cited in the application <input checked="" type="checkbox"/> document cited for other reasons <input checked="" type="checkbox"/> member of the same patent family, corresponding document	



**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 91 1285

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

21-11-2001

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5061739	A	29-10-1991	JP	2135262 A	24-05-1990
			JP	2726455 B2	11-03-1998
			KR	9209561 B1	19-10-1992
EP 0473793	A	11-03-1992	AU	650869 B2	07-07-1994
			DE	69120171 D1	18-07-1996
			DE	69120171 T2	23-01-1997
			EP	0473793 A1	11-03-1992
			JP	3062626 B2	12-07-2000
			AU	651340 B2	21-07-1994
			AU	7440991 A	10-10-1991
			AU	7485991 A	10-10-1991
			CA	2050899 A1	10-09-1991
			CA	2051702 A1	10-09-1991
			DE	69120003 D1	11-07-1996
			DE	69120003 T2	30-01-1997
			EP	0473792 A1	11-03-1992
			ES	2088488 T3	16-08-1996
			ES	2089199 T3	01-10-1996
			WO	9113927 A1	19-09-1991
			WO	9113928 A1	19-09-1991
			JP	3062625 B2	12-07-2000



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L83/04, 101/00, C08K5/10, 5/541, C08G59/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L83/04, 101/00, C08K5/10, 5/541, C08G59/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-207166, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; page 3, Par. No. [0017]; page 4, Par. No. [0041], Par. No. [0042] (Family: none)	1-10
X	JP, 6-57121, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claims; page 3, Par. No. [0020] (Family: none)	1-10
A	US, 4929702, A (Rhone-Poulenc Chimie), 29 May, 1990 (29.05.90), Claims & JP, 64-22965, A Claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2000 (01.05.00)Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



P C T

E P

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)

[P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-34085	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。		
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 1 7 5 0	国際出願日 (日.月.年) 2 2 . 0 3 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 4 . 0 3 . 9 9	
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条(P C T 1 8 条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条(P C T 規則 38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 L 83/04, 101/00, C 08 K 5/10, 5/541, C 08 G 59/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 L 83/04, 101/00, C 08 K 5/10, 5/541, C 08 G 59/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-207166, A (旭硝子株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95) 特許請求の範囲、第3頁【0017】、第4頁【0041】【0042】 (ファミリーなし)	1-10
X	J P, 6-57121, A (積水化学工業株式会社) 1. 3月. 1994 (01. 03. 94) 特許請求の範囲、第3頁【0020】 (ファミリーなし)	1-10
A	US, 4929702, A (Rhone-Poulenc Chimie) 29. 5 月. 1990 (29. 05. 90) 特許請求の範囲 & J P, 64- 22965, A、特許請求の範囲	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 05. 00

国際調査報告の発送日

1 6.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

印

4 J

7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3493





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08L 83/04, 101/00, C08K 5/10, 5/541, C08G 59/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/56817</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01750</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月22日(22.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/79533 1999年3月24日(24.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 安藤 寛(ANDO, Hiroshi)[JP/JP] 〒673-0849 兵庫県明石市茶園場町3番2-718号 Hyogo, (JP) 正岡佳輝(MASAOKA, Yoshiteru)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3番4-38号 Hyogo, (JP) 福永 淳(FUKUNAGA, Atsushi)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31番17号 Hyogo, (JP) 川久保文夫(KAWAKUBO, Fumio)[JP/JP] 〒654-0151 兵庫県神戸市須磨区北落合五丁目21番17号 Hyogo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: TWO-PACK TYPE CURABLE COMPOSITION AND HARDENER THEREFOR</p> <p>(54) 発明の名称 2液型硬化性組成物及びこれに用いる硬化剤</p> <p>(57) Abstract A hardener for two-pack type curable compositions with excellent storage stability; a hardener composition which satisfies all of mechanical properties, recovery properties, and adhesion to adherends, is easily mixed for use, and has excellent storage stability, characterized by comprising a hydrolyzable silylated compound (a), a plasticizer (b) having no phthalic ester structure in the molecule, and a curing catalyst (c) containing divalent tin; and a two-pack type curable composition which comprises a base composition and the hardener composition and cures upon mixing of these, wherein the base composition is characterized by comprising a curable organic polymer (d) having in the molecule functional groups cross-linkable by a reaction catalyzed by the curing catalyst (c), an epoxidized silane compound (f), and an epoxy resin (g).</p>		

11

12

13



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 83/04, 101/00, C08K 5/10, 5/541, C08G 59/40	A1	(11) 国際公開番号 WO00/56817 (43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT.JP00/01750 (22) 国際出願日 2000年3月22日(22.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/79533 1999年3月24日(24.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者ノ出願人 (米国についてののみ) 安藤 寛(ANDO, Hiroshi)[JP/JP] 〒673-0849 兵庫県明石市茶園場町3番2-718号 Hyogo, (JP) 正岡佳輝(MASAOKA, Yoshiteru)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3番4-38号 Hyogo, (JP) 福永 淳(FUKUNAGA, Atsushi)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31番17号 Hyogo, (JP) 川久保文夫(KAWAKUBO, Fumio)[JP/JP] 〒654-0151 兵庫県神戸市須磨区北落合五丁目21番17号 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: TWO-PACK TYPE CURABLE COMPOSITION AND HARDENER THEREFOR (54)発明の名称 2液型硬化性組成物及びこれに用いる硬化剤 (57) Abstract A hardener for two-pack type curable compositions with excellent storage stability; a hardener composition which satisfies all of mechanical properties, recovery properties, and adhesion to adherends, is easily mixed for use, and has excellent storage stability, characterized by comprising a hydrolyzable silylated compound (a), a plasticizer (b) having no phthalic ester structure in the molecule, and a curing catalyst (c) containing divalent tin; and a two-pack type curable composition which comprises a base composition and the hardener composition and cures upon mixing of these, wherein the base composition is characterized by comprising a curable organic polymer (d) having in the molecule functional groups cross-linkable by a reaction catalyzed by the curing catalyst (c), an epoxidized silane compound (f), and an epoxy resin (g).		

貯蔵安定性に優れた 2 液型硬化性組成物用の硬化剤を提供し、さらに機械物性、復元性、被着体に対する接着性の全てを満足し、使用時の混合が容易で、かつ貯蔵安定性に優れた、加水分解性シリル基含有化合物 (a) と分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤 (b) と 2 価錫系硬化触媒 (c) を含有することを特徴とする硬化剤組成物、および 2 価錫系硬化触媒 (c) によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体 (d)、エポキシ基含有シラン化合物 (f)、およびエポキシ樹脂 (g) を含有することを特徴とする主剤組成物と前記硬化剤組成物を混合することにより硬化する 2 液型硬化性組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FF	フランス	LS	レソト	SK	スロバキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	ベルギー	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HF	フロアキア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CJ	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CU	キューバ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

2 液型硬化性組成物及びこれに用いる硬化剤

5 技術分野

本発明は、2価錫系硬化触媒によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している、硬化性有機重合体を含む2液型硬化性組成物に関する。

10 背景技術

2価錫系硬化触媒によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体からなる組成物としては、ケイ素原子に結合した水酸基および/または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基（以下、反応性ケイ素基ともいう）を有する有機重合体
15 や、イソシアネート基を有する有機重合体、および水酸基を有する有機重合体とポリイソシアネート化合物からなる組成物などが知られている。特に、主鎖がポリオキシアルキレンやポリソブチレン等の骨格よりなる有機重合体は、既に工業的に生産され各種の硬化性組成物に用いられている。

これらの中で反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、特開昭52-73998号公報、特開平5-12527
20 2号公報、特開昭63-6003号公報、特開昭63-6041号公報、特開平1-38407号公報、特開平8-231758号公報、などに開示されており、室温硬化性シリコンゴムのように室温で空気中の湿気や組成物中の水分などの作用で重合体間にシロキサン結合（Si-O-Si）を形成することによって硬化しゴム状硬化物を与える。
25

また、イソシアネート基を有するポリオキシアルキレン系重合体も室温で空気中の湿気などの作用で重合体間にウレア結合やウレタン結合を形成することによって硬化しゴム状硬化物を与える。さらに、水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体とポリイソシアネート化合物からなる組成物は各々の成分の混合によ

り反応し、重合体間にウレア結合やウレタン結合を形成することによって硬化しゴム状硬化物を与える。

これらの重合体はその架橋反応が錫化合物の存在により著しく加速されることが知られており、この特徴により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体と触媒成分とをA液とB液に分け、使用時に混合する2液型硬化性組成物としてシーラント、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

シーラントや接着剤などに用いられる硬化性組成物および硬化によって得られるゴム状硬化物には種々の特性が要求されるが、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械物性に加え、復元性、および被着体に対する接着性は特に重要な特性であり、これまでに多くの検討が行われてきている。その結果、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械物性は硬化物組成物中にフタル酸エステル等の可塑剤を添加することによりシーリング材に好適な物性を得ることができることが知られている。また、復元性は硬化触媒として2価錫系硬化触媒を用いることにより、4価錫系触媒を用いた場合に比較して改善できることも知られている。

さらに、2液型硬化性組成物とする場合、主剤との混合時の計量および分散の容易さのために、硬化触媒を含む側の成分である硬化剤にも可塑剤、充填剤等を添加し、体積および粘度を調整することは広く行われている。一方、分子内にアミノ基と加水分解性シリル基の両方を有する化合物であるアミノ基含有シラン化合物と、分子内にエポキシ基と加水分解性シリル基の両方を有する化合物であるエポキシ基含有シラン化合物、およびエポキシ樹脂を接着性付与剤として併用することにより、非常に優れた接着性、特にモルタルに対する接着性を発現することも本発明者らにより発見されている。

しかし、本発明者らが公知技術および前記発見に基づき、機械物性、復元性、および被着体に対する接着性の全てを満足するような硬化性組成物を得るために、アミノ基含有シラン化合物とエポキシ基含有シラン化合物とエポキシ樹脂、及び硬化触媒として2価錫系硬化触媒、さらに可塑剤を添加した硬化性組成物を検討したところ、該組成物での貯蔵安定性が悪いという重大な問題を有していることが判明した。すなわち、すべての成分を含んだ1液型組成物では、貯蔵後にその接着性の低下が見られた。このことは、エポキシ基含有シラン化合物およびエ

ポキシ樹脂のエポキシ基とアミノ基含有シラン化合物のアミノ基が貯蔵中に反応するためと考えられる。従って、アミノ基含有シラン化合物がエポキシ基含有シラン化合物およびエポキシ樹脂と共存しないようにA液とB液に分けた2液型の硬化性組成物とすることを検討したところ、A液の成分として反応により架橋可能な官能基を分子内に有し2価錫系硬化触媒の存在下架橋しうる硬化性有機重合体とアミノ基含有シラン化合物を、B液の成分としてエポキシ基含有シラン化合物とエポキシ樹脂と硬化触媒及び粘度調整用の可塑剤をそれぞれ含有する2液型硬化性組成物では、A液中の水分とアミノ基の触媒作用によると思われる貯蔵中の粘度の上昇が見られ使用が困難となった。

- 10 すなわち、本発明の目的は、貯蔵安定性に優れた2液型硬化性組成物用の硬化剤を提供し、さらに機械物性、復元性、被着体に対する接着性の全てを満足し、使用時の混合が容易で、かつ貯蔵安定性に優れた2液型硬化性組成物を提供することである。

15 発明の開示

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、従来一般的に硬化触媒の活性低下および失活は、添加されている無機充填剤による触媒種の吸着や変質が原因と考えられていたのに対し、全く異なる現象が原因であることを見出し、上記課題の解決に到った。

- 20 具体的には、A液の成分として硬化性有機重合体とエポキシ基含有シラン化合物とエポキシ樹脂を、B液の成分としてアミノ基含有シラン化合物と硬化触媒及び粘度調整用の可塑剤をそれぞれ含有する2液型硬化性組成物では、貯蔵後に硬化剤の触媒活性が著しく低下し硬化速度が大幅に低下することが判明した。さらに無機充填剤の有無に関わらずフタル酸エステル系可塑剤と2価錫系硬化触媒と
- 25 の共存、またはアミノ基含有シラン化合物やエポキシ基含有シラン化合物の如き分子内に加水分解性シリル基を含有する化合物（以下、加水分解性シリル基含有化合物ともいう）と2価錫系硬化触媒との共存においては触媒活性の低下は観察されないのに対し、フタル酸エステル系可塑剤と加水分解性シリル基含有化合物と2価錫系硬化触媒（c）との3種の化合物の共存下においては、これら3種の

化合物が関与する反応により 2 価錫系硬化触媒 (c) の活性が失われるとの新たな驚くべき事実を発見した。これに基づき、硬化剤 (B 液) として硬化触媒である 2 価錫系硬化触媒 (c) と接着性付与等に必要なアミノ基含有シラン化合物の如き加水分解性シリル基含有化合物との存在下では、主剤 (A 液) との混合性改善に必要な可塑剤としては分子内にフタル酸エステル構造を有していないことを特徴とする非フタル酸エステル系可塑剤を用いることにより、貯蔵安定性の良好な 2 液型硬化性組成物用の硬化剤を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

さらに、アミノ基含有シラン化合物と 2 価錫系硬化触媒 (c) および非フタル酸エステル系可塑剤を含む硬化剤と、エポキシ基含有シラン化合物とエポキシ樹脂を添加した主剤を用いることにより、機械物性、復元性、および被着体に対する接着性の全てを満足し、使用時の混合が容易で、かつ貯蔵安定性に優れた 2 液型硬化性組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第 1 は加水分解性シリル基含有化合物 (a) と、分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤 (b) と、2 価錫系硬化触媒 (c) とを含有することを特徴とする硬化剤組成物に関する。

好ましい実施態様としては、加水分解性シリル基含有化合物 (a) の少なくとも 1 種がアミノ基含有シラン化合物 (e) である前記記載の硬化剤組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、非フタル酸エステル系可塑剤 (b) がポリエーテル系可塑剤および／または炭化水素系可塑剤である前記記載の硬化剤組成物に関する。

さらに好ましい実施態様としては、2 価錫系硬化触媒 (c) が、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、パーサチック酸錫のいずれかの群から選ばれる少なくとも 1 種である前記記載の硬化剤組成物に関する。

本発明の第 2 は、2 価錫系硬化触媒 (c) によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体 (d)、エポキシ基含有シラン化合物 (f)、およびエポキシ樹脂 (g) を含有することを特徴とする主剤組成物 (A) と、本発明の第 1 の硬化剤組成物 (B) とを混合することにより硬

化する 2 液型硬化性組成物に関する。

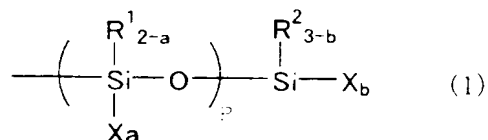
好ましい実施態様としては、硬化性有機重合体 (d) が反応性ケイ素基を有する有機系重合体であることを特徴とする前記 2 液型硬化性組成物に関する。

5 発明を実施するための最良の形態

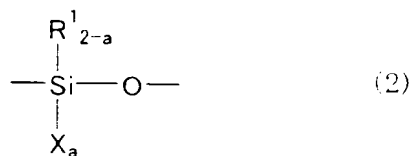
まず、本発明の第 1 である 2 液型硬化性組成物用の硬化剤組成物 (B 液) について以下に説明する。

本発明における、加水分解性シリル基含有化合物 (a) とは、接着性付与、脱水、分散、相溶化、耐候性付与、等の所望の作用を発現すること目的に組成物に
10 添加される、分子内に 1 つ以上の加水分解性シリル基を有する化合物である。

上記加水分解性シリル基とはケイ素原子に結合した加水分解性基を有しシロキサン結合を形成することにより架橋し得る基である。代表例としては、一般式 (1) :



- 15 (式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラ
ルキル基または $\text{R}^3_3 \text{SiO---}$ (R^3 は、 R^1 および R^2 と同様のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アラ
ルキル基であり、3 個の R^3 は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1
20 または R^2 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 X は加水分解性基を示し、 X が 2 個以上存在するとき、それらは同一
であってもよく、異なってもよい。 a は 0、1 または 2 を、 b は 0、1、2 または 3 を、それぞれ示す。また p 個の一般式 (2) :



- 25 で表される基における a は同一である必要はない。 p は 0 ~ 19 の整数を示す。

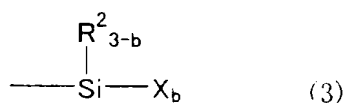
但し、 $(a \text{ の和}) + b \geq 1$ を満足するものとする。) で表わされる基があげられる。

上記 X で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

- 10 該加水分解性基や水酸基は 1 個のケイ素原子に 1 ~ 3 個の範囲で結合することができ、 $(a \text{ の和}) + b$ は 1 ~ 5 の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。

- 15 前記加水分解性シリル基を形成するケイ素原子は 1 個でもよく、2 個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20 個程度あってもよい。

なお、一般式 (3) :



- 20 (式中、 R^2 、X、b は前記と同じ) で表わされる加水分解性シリル基が、入手が容易である点から好ましい。

- 25 また上記一般式 (2)、(3) における R^1 および R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R^3 がメチル基、フェニル基等である $\text{R}^3_{3-b} \text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基等

加水分解性シリル基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

さらに、本発明における加水分解性シリル基含有化合物（a）としては、主剤と混合して使用する際、主剤成分、硬化剤成分、および被着体表面等との何らかの作用が期待できることから分子内に他の反応性基を合わせ持つ化合物が望ましく、そのような化合物としては一般にシランカップリング剤として用いられているものを用いることができる。

そのようなシランカップリング剤としては、アミノ基含有シラン化合物；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン等の如きメルカプト基含有シラン類；ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等の如きビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等の如き塩素原子含有シラン類；γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等の如きイソシアネート含有シラン類；メチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等の如きハイトロシラン類等が具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。さらに、これらの中でも接着性付与の点からは、アミノ基含有シラン化合物（e）が好ましい。

アミノ基含有シラン化合物（e）としては、分子内にアミノ基と加水分解性シリル基を有する化合物であればよく、具体的にはγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、1,3-ジアミノイソプロピルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているアミノ基含有シラン化合物が使用できる。これらのアミノ基含有シラン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

上記アミノ基含有シラン化合物（e）のうちさらに好ましいものとしては、入

手の容易性からγ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。特にアミノ基を2個以上含有するものが高接着性を発現できることから好ましい。

- 5 また、アミノ基含有シラン化合物(e)と他のシランカップリング剤を本発明の目的を損なわない範囲で加水分解性シリル基含有化合物(a)として併用してもよい。具体的には、貯蔵安定性向上のために脱水剤としてビニルトリメトキシシランを併用することが好ましい。

- 本発明における非フタル酸エステル系可塑剤(b)としては、加水分解性シリル基含有化合物(a)との共存下において2価錫系硬化触媒(c)を失活させるフタル酸エステル構造を分子内に全く有しない化合物で、硬化剤の体積及び粘度を調整し主剤との混合を容易にすることができる化合物で有ればよい。そのような化合物としては、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の如き脂肪族二塩基酸エステル類；シエチレングリコールジベンゾエート、
10 ト、ペンタエリスリトールエステル等の如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等の如きリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンシル等の如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のエ
15 ステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤；ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン、パラフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素、パラフィン-ナフテン系混合炭化水素等の炭化水素系可塑剤；ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、塩素化パラフィン類等の
20 可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。これらの中でも耐加水分解性の点から、ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤；ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン、パラフィン等の炭化水素系可塑剤、塩素化パ
25

ラフィン類等の分子内にエステル結合を含有しない非エステル系可塑剤が好ましい。とくに、耐候性の点から重合体主鎖内に不飽和結合を含有しないポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤、ポリイソブテン、パラフィン等の炭化水素系可塑剤が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオール

5 の分子鎖末端の5割以上に有機基を導入したポリオキシアルキレンをポリエーテル系可塑剤として用いることは、塗料汚染性の点から好ましい。さらに、分子鎖末端の8割以上に有機基としてアリル基を導入したアリル基末端ポリオキシプロピレンはモルタル耐水接着性の点から特に好ましい。

また、本発明の目的を損なわない範囲において、非フタル酸エステル系可塑剤

10 (b)として比較的分子量の化合物も使用することができ、そのような化合物としては、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等があげられる。

また、上記可塑剤と充填剤を併用することもでき、充填剤の添加により更に硬化剤の体積を大きくでき、また粘度を調整することができる。

15

本発明における2価錫系硬化触媒(c)としては、2液型硬化性組成物の主剤成分である反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体

(d)の反応性基の反応を促進可能な2価錫系の硬化触媒であれば良く、この様な硬化触媒としては、具体的にはオクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、

20 パーサチック酸錫などが例示されるが、これらに限定されるものではない。また、これらの硬化触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。さらに、アミン系化合物の併用も硬化性の点から好ましい。そのようなアミン系化合物としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、

25 ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(シメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセ-7(DBU

）等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミト樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

さらに、硬化速度の調整が容易であることから、ジオクチル酸錫とラウリルアミンの併用系が好ましく、とくに十分な硬化速度を得るためには主剤中の硬化性有機重合体 100 重量部に対してジオクチル酸錫 0.5 ～ 10 重量部、ラウリルアミン 0.1 ～ 10 重量部を使用するのが好ましい。

さらに、主剤に用いられる硬化性有機重合体（d）が架橋反応に水分を必要とする場合には、硬化剤組成物を脱水後、密閉保管することにより、本発明における非フタル酸エステル系可塑剤（b）として硬化性有機重合体（d）を用いることもできる。

以上のような加水分解性シリル基含有化合物（a）と、非フタル酸エステル系可塑剤（b）と、2価錫系硬化触媒（c）との望ましい具体的な組み合わせの選択方法としては、これら3者を硬化剤として用いる混合比で混合した液体の密閉下 50℃で4週間の貯蔵前後での¹¹⁹Sn-NMRを測定し、化学シフトの変化や積分強度の大きな減少等のSnピークの本質的な変化が無い組み合わせを選択して用いればよい。

さらに、本発明の硬化剤においては、本発明の効果を損なわない範囲において2価錫系硬化触媒（c）以外の硬化触媒を併用することもできる。そのような触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナート等の有機錫化合物類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ビスマスートリス（2-エチルヘキソエート）、ビスマスートリス（ネオデカノエート）等のビスマス塩と有機カルボン酸または有機アミンとの反応物等；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチ

ル酸鉛等の有機鉛化合物；ナフテン酸鉄等の有機鉄化合物；有機バナジウム化合物などが挙げられる。

本発明における硬化剤は、加水分解性シリル基含有化合物（a）と非フタル酸エステル系可塑剤（b）と2価錫系硬化触媒（c）を必須成分として含有していればよく、その混合比は2価錫系硬化触媒（c）に含有される錫1重量部に対して、加水分解性シリル基含有化合物（a）は0.01～100重量部であることが好ましい。0.01重量部未満では、接着性付与効果が不十分であり、100重量部を越えると、それ以上添加しても接着性付与効果は向上せず、経済性の点から不利である。

また、加水分解性シリル基を有する化合物（a）による接着性付与効果の点から添加量は0.1重量部以上で有ることが好ましい。さらに、モルタル等の難接着性の被着体への接着のためには添加量は1重量部以上で有ることが好ましい。非フタル酸エステル系可塑剤（b）は同様に1～1000重量部の範囲が好ましい。1重量部未満では、可塑剤の添加による粘度低下や増量の効果が少なく、また充填剤の添加による増量も困難となる。一方、1000重量部を越えると触媒濃度が低くなりすぎるため好ましくない。

本発明の硬化剤には上記以外にも必要に応じて充填剤、エポキシ硬化剤、垂れ防止剤、着色剤、補強性樹脂、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

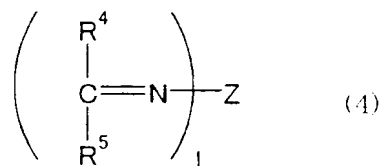
上記充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、カオリン、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ガラスバルーン、シラスバルーン、有機バルーン、有機繊維および無機繊維等の如き充填剤等が使用できる。

これら充填剤の使用により粘度の高い硬化剤を得たい場合には、主としてヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイ、および活性亜鉛華等から選ばれ

る充填剤を非フタル酸エステル系可塑剤（b）100重量部に対し、1～300重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低粘度で体積の大きい硬化剤を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーン等から選ばれる充填剤を同可塑剤100重量部に対し5～500重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

また、上記エポキシ樹脂硬化剤としては、アミン系化合物とケチミン化合物があり、アミン系化合物としては前記のものを用いればよい。

10 ケチミン化合物としては、下記一般式（4）：



（式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基を表わし、Zは有機基を示し、1は1、2または3を示す。）で示される化合物が例示でき、アミン系化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

ケチミン化合物の合成には公知のアミン系化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン系化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p,p'-ビフェニレンジアミン、などのジアミン；1,2,3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス（2-アミノエチル）アミン、テトラ（アミノメチル）メタン、などの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、などのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-

ーアミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基含有シラン化合物などが使用される。また、カルボニル化合物としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノンなどの環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン類；アセチルアセトンアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタンなどの α - β カルボニル化合物などが使用できる。

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイト；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；グリシジレステル類などと反応させてもよい。これらのケチミン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

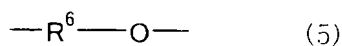
本発明における硬化剤は、主剤との混合における主剤：硬化剤の重量比が100：4～100：200の範囲となるように調整されることが、計量の容易さから好ましい。さらに、重量比が100：10～100：150の範囲となるように調整されることが、均一な混合が容易であることから好ましい。

次に、本発明の第2である2液型硬化性組成物におけるもう一方の成分である主剤（A液）について説明する。

本発明における2価錫系硬化触媒（c）によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体（d）としては、反応性ケイ素基を有する有機系重合体、イソシアネート基を有する有機系重合体、ポリイソシアネート化合物を硬化剤として使用する場合には水酸基を有する有機系重合体などが例示される。

これらの有機系重合体の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン

- ーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル共重合体等のアクリル酸エステル系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体；ε-カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、ε-アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12上記のナイロンのうち、2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアルルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、アクリル酸エステル系共重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体等が入手や製造が容易であることから好ましい。
- さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタシエン等の飽和炭化水素系重合体や、本質的に一般式(5)：

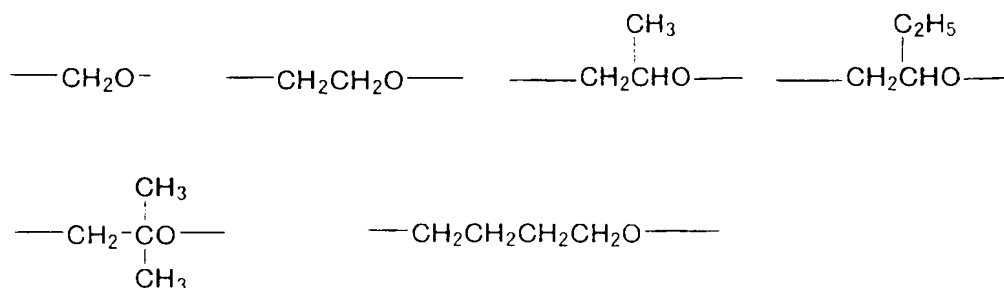


(式中、R⁶は2価の有機基であり、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。)で示される繰返し単位を有するポリオキシアルキレン

系重合体は比較的ガラス転移温度が低い、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

一般式(5)におけるR⁹は、炭素数1～14の、さらには2～4の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式(5)で示される繰り返し単位

5 の具体例としては、



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。

10 特にシーラント等を使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

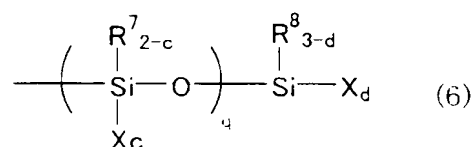
15 ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる、有機アルミ-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457、米国特許3278458、米国特許3278459、米国特許3427256、米国特許3427334、米国特許3427335に示される複金属シアン化物錯体触媒による重合法等があげら
20 れるが、特に限定されるものではない。

上記ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

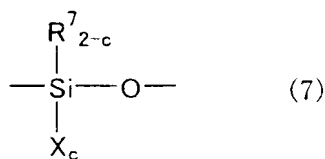
上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシ

アネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と上記一般式（５）の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げることができる。

- 5 硬化性有機重合体（d）として用いられる反応性ケイ素基を有する有機系重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し２価錫系硬化触媒（c）によって触媒される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。代表例としては、一般式（６）：



- 10 （式中、 R^7 および R^8 は、いずれも炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基または R^9_3SiO- （ R^9 は、 R^7 および R^8 と同様のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基であり、３個の R^9 は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^7 または R^8 が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 c は０、１または２を、 d は０、１、２または３を、それぞれ示す。また q 個の一般式（７）：



- 20 で表される基における c は同一である必要はない。 q は０～１９の整数を示す。但し、（ c の和）＋ $d \geq 1$ を満足するものとする。）で表わされる基があげられる。

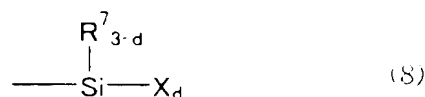
- 上記 X で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、ア

ミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

5 該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、(cの和)+dは1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なっているともよい。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20個程度であってもよい。

なお、一般式(8)：



(式中、 R^8 、 X 、 d は前記と同じ)で表わされる反応性ケイ素基が、入手が容易である点から好ましい。

また上記一般式(7)、(8)における R^7 および R^8 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R^9 がメチル基、フェニル基等である R^9 。Si-O-で示されるトリオルガノシロキシ基等
20 があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

反応性ケイ素基は、主鎖または側鎖あるいはいずれにも存在しうるが、側鎖末端に存在するのが好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して

反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

- 5 (ロ) (イ) 法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

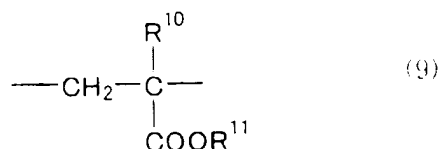
- (ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。以上の方法のなかで、(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。
- 10

- 反応性ケイ素基を有する有機系重合体は直鎖状、または分岐を有してもよく、数平均分子量で500～50,000程度、より好ましくは1,000～30,000である。含有される反応性基は重合体1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不十分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。
- 15

- 反応性ケイ素基を有する有機系重合体の具体例としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557、米国特許4345053、米国特許4366307、米国特許4960844等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。
- 20
- 25

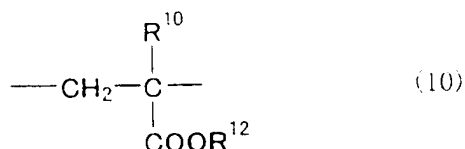
上記の反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。また、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、同63-112642号、同特開平6-172631号等に提案されている。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(9)：



5

(式中、 R^{10} は炭素数1～8のアルキル基、 R^{11} は水素原子またはメチル基を示す)で表される炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および/またはメタアクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(10)：



- 10 (式中、 R^{10} は前記に同じ、 R^{12} は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有する有機重合体をブレンドして製造する方法である。

- 15 前記一般式(9)の R^{11} としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基があげられる。なお、 R^{11} のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

- 20 前記一般式(10)の R^{12} としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ペヘニル基等の炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^{12} のアルキル基は R^{11} の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

- 25 該ビニル系共重合体の分子鎖は実質的に式(9)及び式(10)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(9)及び式(10)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(9)

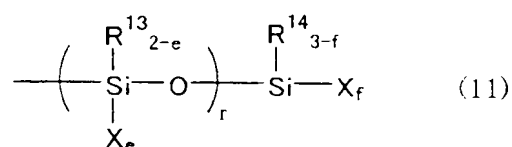
及び式(10)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

また式(9)の単量体単位と式(10)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。

- 5 該共重合体に含有されていてもよい式(9)及び式(10)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位が
- 10 あげられる。

該共重合体は、数平均分子量で500~100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。

- 15 該共重合体が有する反応性ケイ素基は、一般式(11)：



- (式中、 R^{13} および R^{14} は、いずれも炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基(有機基およびトリオルガノシロキシ基の詳細は、前記 R^7 および R^8 と同様である)、Xは水酸基または異種もしくは同種の加水分解性基、eは0、1または2の整数、fは0、1、2または3の整数で(eの和)+f \geq 1を満足するものとする。rは0~19の整数)で表される。経済性等の点から好ましい反応性ケイ素基は、一般式(12)：
- 20



- (式中、 R^{14} 、Xは前記に同じ、fは1、2、または3の整数)
- 25 で表される基である。

該共重合中の反応性ケイ素基の個数は十分な硬化性を得る点から平均1個以上、

さらには 1、1 個以上、とくには 1、5 個以上が好ましい。

式 (11) における加水分解性基の具体例としては、例えばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらのうちでも加水分解性の緩やかさの点からメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

また式 (11) における R^{13} および R^{14} の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等があげられる。さらに R^{13} および R^{14} は R^{15} , $Si-O-$ (R^{15} は前記 R^{13} に同じ) で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

さらに、反応性ケイ素官能基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で (メタ) アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭 59-78223 号、特開昭 59-168014 号、特開昭 60-228516 号、特開昭 60-228517 号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

本発明における硬化性有機重合体の別の例である、2 価錫系硬化触媒 (c) によって触媒される反応により架橋可能な官能基としてイソシアネート基を分子内に有している有機系重合体としては、前記の有機系重合体を主鎖骨格として有し、分子中に水酸基、エポキシ基やアミノ基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および/またはイソシアネート基を有する化合物を反応させることによって得られるものを用いればよい。特に、水酸基を有する有機系重合体にポリイソシアネート化合物を水酸基に対して過剰となる条件で反応させることによって得られる、イソシアネート基を分子内に有するウレタンプレポリマーは製造が容易であることから好ましい。ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート (TDI)、メチレンジイソシアネート (MDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、テトラメチ

レンジイソシアネート（TMDI）などが挙げられる。さらに、これらのウレトジオン誘導体、イソシアヌレート誘導体、シアヌレート誘導体、カルボジイミド誘導体を用いることもできる。

さらに、前記ポリイソシアネート化合物を硬化剤として用いる場合において、

- 5 本発明における 2 価錫系硬化触媒（c）によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体として用いることができる、水酸基を含有する有機系重合体としては、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体や水酸基末端ポリエステル系重合体が製造が容易であることから好ましい。さらに、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体は得られる硬化物の耐アルカリ
- 10 性の点から特に好ましい。

- 本発明において接着性を付与するために必要な成分の一つであるエポキシ基含有シラン化合物（f）としては、分子内にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物で、アミノ基等の硬化性有機重合体（d）の硬化反応を触媒するような置換基を有していないものであればよい。具体的にはγ-グリシドキシプロピ
- 15 ルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ基含有シラン化合物が使用されうる。これらのエポキシ基含有シラン化合物は単独で使用してもよく、2 種以上併用し
- 20 てもよい。

- 上記エポキシ基含有シラン化合物のうち特に入手の容易性からγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。添加量としては、あまりに多く添加すると、モジュラスが高くなり、少なすぎると接着性が低下することから、（d）有機重合体 100 重量部に対して 0.1 重量部から 15 重量部添加することが
- 25 好ましく、さらには 0.5 から 10 重量部添加することが好ましい。

本発明において接着性を付与するために必要な別の成分であるエポキシ樹脂（g）としては、具体的には、エピクロルヒドリンービスフェノール A 型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノール F 型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール A のグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック

型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂ビスフェノール A プロピレンオキッド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル形エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、シアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、
5 各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーロートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に
10 使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらのエポキシ樹脂は単独で使用してもよく、2 種以上併用してもよい。

上記エポキシ樹脂のうちでは特にエポキシ基を少なくとも分子中に 2 個含有するものが硬化に際し反応性が高く、また硬化物が 3 次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノール A 型エポキシ
15 樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。添加量としては、あまりに多く添加すると、モジュラスが高くなり、少なすぎると接着性が低下することから、(d) 有機重合体 100 重量部に対して 0.1 重量部から 15 重量部添加することが好ましく、さらには 0.5 から 10 重量部添加することが好ましい。

20 これら主剤の (f) 成分、(g) 成分の合計の添加量は、あまりに多く添加すると、モジュラスとコストが高くなり、少なすぎると接着性と破断時強度が低下するという理由から、(d) 有機重合体 100 重量部に対して 0.5 から 20 重量部添加することが好ましく、さらには 1 から 15 重量部添加することが好ましい。

25 本発明の硬化性樹脂組成物の主剤には上記以外にも必要に応じて充填剤、可塑剤、垂れ防止剤、着色剤、シランカップリング剤、エポキシ硬化剤、補強性樹脂、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

上記主剤に添加される充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、カオリン、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ガラスバルーン、シラスバルーン、有機バルーン、有機繊維および無機繊維等の如き充填剤等が使用できる。

- 5 10 15
- これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華等から選ばれる充填剤を有機重合体（d）100重量部に対し、1～500重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーン等から選ばれる充填剤を同重合体100重量部に対し5～500重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。
- もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

- 20 25
- 上記主剤に添加される可塑剤としては、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジイソウンデシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等の如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等の如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等の如きリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等の如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリフタル酸エステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリイ

ソブテン、塩素化パラフィン類等の可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用でき、これら可塑剤と、充填剤を併用すると、硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするので効果的である。

- 上記垂れ防止剤としては、水添ヒマン油誘導体；ポリアミドワックス；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石ケン類等があげられるが、使用目的または充填剤、補強材等の配合により必要な場合、適宜使用すればよい。

上記着色剤としては、必要に応じて通常の無機顔料、有機顔料、染料等を使用しうる。

- 10 上記主剤に添加されるシランカップリング剤としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン等の如きメルカプト基含有シラン類；ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等の如きビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等の如き塩素原子含有シラン類；γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等の如きイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等の如きハイドロシラン類等が具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

- 20 上記主剤に添加されるエポキシ樹脂硬化剤としては、前記のものをいれればよい。

- なお、作業性の改善、粘度の低下等のために主剤組成物に溶剤を配合してもよく、この目的に使用する溶剤としては、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルフ等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等があげられる。

- 25 本発明の2液硬化型組成物の調製方法としては、硬化剤成分と主剤成分とを事前に混合して反応させない以外は特に制限はないが、具体的な例としては、主剤側は有機系重合体（d）にエポキシ基含有シラン化合物（f）、エポキシ樹脂（

- g)、およびその他の添加物を添加し、必要に応じて攪拌条件等を適宜調整し、均一に分散させればよい。他にも、各成分をミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて混合するといった方法も採用されうる。また、硬化剤側についても加水分解性シリル基含有化合物(a)と非フタル酸エステル系可塑剤(b)と2価
- 5 錫系硬化触媒(c)およびその他の添加物を必要に応じて攪拌条件等を適宜調整し、均一に分散させればよい。他にも、各成分をミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて混合するといった方法も採用されうる。さらに、使用原料の事前乾燥、脱水剤の添加、加熱減圧脱水等の脱水工程を行うことも硬化剤の製造および貯蔵による粘度上昇を抑制するために好ましい。さらに、このようにして得ら
- 10 れる実質的に問題とならないレベルまで水分量を低減した硬化剤を、防湿性の密閉容器で保存することは、輸送および保管時における粘度上昇を抑制するために、特に好ましい。

- さらに、本発明の2液型硬化性組成物は、主剤と硬化剤を混合することにより硬化し、弾性シーリング材として建造物、土木工事、また工業用途等の分野に有用であり、塗料、接着剤、注入剤、コーティング材としても使用できる。
- 15

実施例

以下に実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20 (実施例1)

<硬化剤>

- オクチル酸錫、ラウリルアミン、アミノ基含有シラン化合物としてN-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:A-1120(日本ユニカー株式会社製))、脱水剤、および事前に乾燥した可塑剤、充填
- 25 剤を表1に示す量を混合して、充分混練りした後、小型3本ペイントロールに3回通した後、50℃で約5分間減圧脱水を行った。得られた2液型硬化性樹脂組成物用の硬化剤を防湿性の容器に密閉した。また、表1に示す配合から充填剤を除き液体成分であるオクチル酸錫、ラウリルアミン、アミノ基含有シラン化合物、ビニル基含有シラン化合物、可塑剤を混合した液体の50℃で4週間の貯蔵前後

での ^{119}Sn -NMR測定を行った。その結果、Snピークの化学シフトの変化や積分強度の減少の変化は観られなかった。

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
硬化剤 (B液)	有機スズ系触媒	テトラチル酸	2	2	2	2	2	2
		ベンジルアミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	有機スズ系触媒	ジブチル亜ジメチレート						
	アミン基含有シラン化合物	N-(1,3-ジメチル-2-エチル-2-メチルプロピル)トリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2
	収束剤	ビニルトリメトキシシラン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	可塑剤	ポリプロピレングリコール (平均分子量=3000)	6.5				6.5	
		ビスフェノールA-エポキシビルドリン型エポキシ樹脂		6.5				6.5
		分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン			6.5			
		アリルエーテル基末端ポリオキシアルキレン			6.5			
		ジイソシラネタレート						
	充填剤	表面処理珪酸炭酸カルシウム	20	20	20	20	20	20
主剤 (A液)	硬化性有機系重合体 (a)	分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン	100	100	93.5	100	100	
		分子内に反応性ケイ素基を有するポリイソブチレン						100
	エポキシ基含有シラン化合物	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2
	エポキシ樹脂	ビスフェノールA-エポキシビルドリン型エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2
主剤、硬化剤混合比		(重量比：主剤：硬化剤)	100：10	100：10	100：10	100：10	100：10	100：10
主剤、硬化剤混合性		計量・混合の容易さ	良好	良好	良好	良好	良好	良好
貯蔵安定性 (表面硬化時間)		5.0℃×4週間貯蔵後	Hr	6	6	6	6	6
		5.0℃×5週間貯蔵後	Hr	6	6	6	6	6
硬化剤貯蔵後の接着性 (対水)	接着体	ガラス	破壊モード	①	①	①	①	①
	接着体	四極酸化アルミ	破壊モード	②	②	②	②	②
	接着体	珪ケルタル	破壊モード	③	③	③	③	③
復元性		23℃、100%伸長24hrs.セット 解凍後1hrs.	復元率	94%	94%	94%	94%	95%

5 <主剤>

国際公開第91/13928号の合成例1に記載された方法により合成された分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン (数平均分子量18000、 $M_w/M_n=1.5$) 100重量部に、表面処理珪酸炭酸カルシウム (平均粒径：0.07 μm 、商品名：Ultra Pflex (Pfizer社製))

- 10 70重量部、重質炭酸カルシウム (平均粒径：3.0 μm 、商品名：Huber carb Q3T (Huber社製)) 70重量部、DIDP (ジイソデシルフタレート) 60重量部、水添ヒマシ油2重量部、さらにエポキシ基含有シラン化合物としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名：A-187 (日本ユニカー株式会社製))、エポキシ樹脂としてビスフェノールA-エポキシ
- 15 ロルヒドリン型エポキシ樹脂 (商品名：エピコート828 (油化シェルエポキシ株式会社製))を表1に示す量を添加して、充分混練りした後、小型3本バイントロールに3回通し、2液型硬化性樹脂組成物の主剤を得た。

(実施例2)

<硬化剤>

硬化剤中の数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコールの代りに、パラフィン系化合物 (Exxsol D-130, エクソン化学株式会社製) を 6.5 重量部使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、硬化剤を得た。また、実施例 1 と同様に表 1 に示す配合から充填剤を除いた液体成分のみを混合した液体の 50 °C で 4 週間の貯蔵前後での ^{119}Sn -NMR 測定を行った。その結果、Sn ピークの化学シフトの変化や積分強度の減少の変化は観られなかった。

<主剤>

主剤中の硬化性有機重合体として特開平 2-145674 号の製造例 1 記載の方法により合成した分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン 100 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、主剤を得た。

(実施例 3)

<硬化剤>

硬化剤中の数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコールの代りに、主剤に用いるのと同じ分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン 6.5 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、硬化剤を得た。また、実施例 1 と同様に表 1 に示す配合から充填剤を除いた液体成分のみを混合した液体の 50 °C で 4 週間の貯蔵前後での ^{119}Sn -NMR 測定を行った。その結果、Sn ピークの化学シフトの変化や積分強度の減少の変化は観られなかった。

<主剤>

国際公開第 91/13928 号の合成例 1 に記載された方法により合成された分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン 93.5 重量部に、表面処理膠質炭酸カルシウム (平均粒径: 0.07 μm) 70 重量部、重質炭酸カルシウム (平均粒径: 3.0 μm) 70 重量部、DIDP (ジイソデシルフタレート) 66.5 重量部、水添ヒマシ油 2 重量部、さらにエポキシ基含有シラン化合物、エポキシ樹脂を表 1 に示す量を添加して、充分混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通し、2 液型硬化性樹脂組成物の主剤を得た。

(実施例 4)

硬化剤中の数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコールの代りに、末端の 97% にアリルエーテル基を導入した数平均分子量 10000 のアリルエーテル基末端

ポリオキシプロピレン 6.5 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、硬化剤を得た。また、実施例 1 と同様に表 1 に示す配合から充填剤を除いた液体成分のみを混合した液体の 50℃で 4 週間の貯蔵前後での¹¹⁹Sn-NMR 測定を行った。

その結果、Sn ピークの化学シフトの変化や、積分強度の減少の変化は観られなかった。

5 (実施例 5)

主剤中の硬化性有機重合体として国際公開第 91/13928 号の合成例 2 記載の方法により合成した分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン 100 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、主剤を得た。

10 (実施例 6)

主剤中の硬化性有機重合体として特開平 8-231758 号の製造例 2 に記載された方法により合成された分子内に反応性ケイ素基を有するポリイソブチレン 100 重量部を使用し、可塑剤として DIDP の代りに炭化水素系可塑剤（商品名：PS-32、出光興産株式会社製）60 部、イオン交換水 2 部をさらに添加した以外は実施例 1 と同様の方法で、主剤を得た。

15 (比較例 1)

硬化剤中の数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコールの代りに、フタル酸エステル系の DIDP（ジイソデシルフタレート）を 6.5 重量部使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、硬化剤を得た。また、実施例 1 と同様に表 2 に示す配合から充填剤を除いた液体成分のみを混合した液体の 50℃で 4 週間の貯蔵前後での¹¹⁹Sn-NMR 測定を行った。その結果、貯蔵後では貯蔵前に観察された Sn ピークが消失し、明確なピークが観察されないことを確認した。

表 2

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
硬化剤 (B液)	2価スズ系触媒	オクチル酸錫	5	5	5	5		5	5
		ラウリルアミン	0.3	0.3	0.4	0.4		0.4	0.4
	4価スズ系触媒	ジブチル錫ジラウレート					5		
	アミノ基含有シラン化合物	N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	2		2	2	2	2	2
	脱水剤	ピニルトリメトキシシラン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	可塑剤	ポリプロピレングリコール (平均分子量=3000)		6.5			6.5	6.5	6.5
		パラフィン系可塑剤 (Exxsol D-130)							
		分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン							
		アリルエーテル基末端ポリオキシアルキレン							
	充填剤	ジメチルシラレート	6.5						
主剤 (A液)	充填剤	表面処理珪酸カルシウム	20	20		20	20	20	20
	硬化性有機系重合体 (d)	分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン	100	100	100	100	100	100	100
		分子内に反応性ケイ素基を有するポリイソブチレン							
	エポキシ基含有シラン化合物	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2	
	エポキシ樹脂	ビスフェノールA-エポキシドヒドリン型エポキシ樹脂	1	1	1	1	1		1
主剤/硬化剤混合比			100:10	100:10	100:5	100:2	100:10	100:10	100:10
主剤/硬化剤混合性			計量・混合の容易さ	良好	良好	不良	不可	良好	良好
貯蔵安定性 (表面硬化時間)			50℃×4週間貯蔵前	He	5	6	6	測定不可	5
			50℃×5週間貯蔵後	He	30	6	6	測定不可	5
硬化剤貯蔵後の接着性 (耐水)			被覆体: ガラス	破壊モード	○	×	×	測定不可	◎
			被覆体: 陽極酸化アルミ	破壊モード	○	×	×	測定不可	◎
			被覆体: ポリカル	破壊モード	×	×	×	測定不可	×
還元性			23℃、100%伸長24hrs. セット、解除後1hr.	還元率	95%	95%	95%	測定不可	95%

(比較例 2)

実施例 1 の硬化剤組成からアミノ基含有シラン化合物を除いた硬化剤を実施例 1 と同様の方法で得た。

5 (比較例 3)

実施例 1 の硬化剤組成から可塑剤と充填剤を除いた硬化剤を実施例 1 と同様の方法で得た。

(比較例 4)

実施例 1 と同様の方法で実施例 1 の硬化剤組成から可塑剤のみを除いた硬化剤の作成を試みたが、液体成分がすべて充填剤に吸収されてしまい小型 3 本ペイントロールでの分散が不可能であり、使用可能な硬化剤は得られなかった。

(比較例 5)

硬化剤成分中のオクチル酸錫とラウリルアミンの代りに、ジブチル錫ジラウレートを使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、硬化剤を得た。

15 (比較例 6)

実施例 1 の主剤成分からエポキシ樹脂を除いた主剤を実施例 3 と同様の方法で得た。

(比較例 7)

実施例 1 の主剤成分からエポキシ基含有シラン化合物を除いた主剤を実施例 3

と同様の方法で得た。

以上のようにして得られた実施例 1～6、および比較例 1～7 の硬化剤をそれぞれ 50℃で 4 週間の貯蔵前後において表 1、および表 2 に示した重量比で主剤と混合し軟膏缶蓋に流し込み、23℃、55%湿度で硬化速度を評価した。組成物表面に軽く触れ、薄皮が張った時点硬化時間として評価したところ、表 2 のようにジソデシルフタレート可塑剤として用いた比較例 1 の硬化剤が貯蔵後で顕著な硬化遅延を生じたのに対し、表 1 のように実施例 1～6 の硬化剤では硬化遅延せず、極めて良好な貯蔵安定性を示した。

また、それぞれ 50℃で 4 週間の貯蔵後の硬化剤を用いて、ASTM C794 で示される試験法に準じて、アルミ、ガラス、モルタルに対する接着性試験サンプルを作製し、23℃、55%湿度で 2 週間の養生した後、23℃で 7 日浸水後、水中より取り出し直ちにハンドピール評価を行った。破壊モードで判定し、凝集破壊率が 90～100%を◎、75～90%を○、0～75%を×とした。なお接着性サンプルは、より評価条件を厳しくするために、接着界面へプライマーを塗布せずに作成した。その結果、実施例 1～6 では、良好な接着性を示したのに対し、アミノ基含有シラン化合物、エポキシ基含有シラン化合物、エポキシ樹脂のいずれかを組成物中に含まない比較例 2、比較例 6、および比較例 7 の接着性は不十分であった。また、硬化剤に可塑剤も充填剤も含まない比較例 3 の硬化剤は主剤に対する添加量が極端に少なく、均一な混合が不十分となり硬化が不十分な部分が見られた。さらに、硬化剤中の可塑剤としてアリルエーテル基末端ポリオキシプロピレンを用いた実施例 4 ではモルタル接着性が特に優れていた。

さらに、主剤と硬化剤をそれぞれ混合後、型枠内に流し込み、23℃、55%湿度で 3 日、さらに 50℃、55%湿度で 4 日間養生硬化させた。その後、JIS 3 号型ダンベルを打ち抜き、2cm の間隔で標線を引いた。23℃、100%伸長、24 時間の条件でセットさせ、続いてセットを解除して 1 時間後の復元率を測定したところ、2 価錫系触媒を用いている実施例 1～6 の硬化物の復元性は極めて良好であったのに対し、4 価錫系触媒のみを用いている比較例 5 の硬化物の復元性は不十分であった。

産業上の利用可能性

このようにして得られた本発明の２液型硬化性組成物用の硬化剤は、使用時の混合が容易で、かつ貯蔵安定性に優れている。

さらに、本発明の２液型硬化性組成物は、主剤と硬化剤を混合することにより

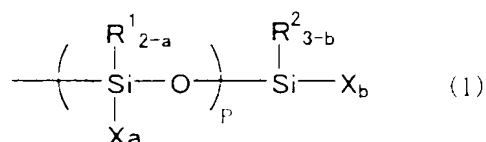
- 5 硬化し、復元性、被着体に対する接着性が良好である。

請求の範囲

1. 加水分解性シリル基含有化合物 (a) と、分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤 (b) と、2価錫系硬化触媒 (c) とを含む

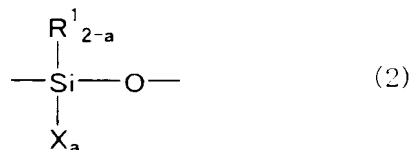
5 有することを特徴とする硬化剤組成物。

2. 加水分解性シリル基が一般式 (1) :



(式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または R^3_3SiO- (R^3 は、 R^1 および R^2 と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、3個の R^3 は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 X は加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一

10 であってもよく、異なってもよい。 a は0、1または2を、 b は0、1、2または3を、それぞれ示す。また p 個の一般式 (2) :



で表される基における a は同一である必要はない。 p は0~19の整数を示す。但し、(a の和) + $b \geq 1$ を満足するものとする。) で表わされる請求の範囲第

20 1項記載の硬化剤組成物。

3. 加水分解性シリル基含有化合物 (a) の少なくとも1種がアミノ基含有シラン化合物 (e) である請求の範囲第1項または第2項記載の硬化剤組成物。

4. 非フタル酸エステル系可塑剤 (b) が脂肪酸二塩基酸エステル類、グリコールエステル類、脂肪酸エステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤類、エステル系可塑剤類、ポリエーテル系可塑剤類、ポリスチレン類、炭化水素系可塑剤

25

類、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、塩素化パラフィン類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の硬化剤組成物。

5 5. 非フタル酸エステル系可塑剤 (b) がポリエーテル系可塑剤および炭化水素系可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の硬化剤組成物。

6. 2価錫系硬化触媒 (c) が、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、パーサチック酸錫からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の硬化剤組成物。

10 7. 2価錫系硬化触媒 (c) によって触媒される反応により架橋可能な官能基を分子内に有している硬化性有機重合体 (d)、エポキシ基含有シラン化合物 (f)、およびエポキシ樹脂 (g) を含有することを特徴とする主剤組成物 (A) と、請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の硬化剤組成物 (B) とを混合することにより硬化する2液型硬化性組成物。

15 8. 硬化性有機重合体 (d) が反応性ケイ素基を有する有機系重合体であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の2液型硬化性組成物。

9. 有機重合体 (d) が、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、グラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、ポリアミド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ジアルキルフタレート系重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第8項または第9項記載の2液型硬化性樹脂組成物。

20

10. ポリオキシアルキレン系重合体が、一般式 (1) :



25 (式中、 R^1 は2価の有機基を表わす。) で表される繰り返し単位を有する請求の範囲第9項記載の2液型硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L83/04, 101/00, C08K5/10, 5/541, C08G59/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L83/04, 101/00, C08K5/10, 5/541, C08G59/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-207166, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; page 3, Par. No. [0017]; page 4, Par. No. [0041], Par. No. [0042] (Family: none)	1-10
X	JP, 6-57121, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claims; page 3, Par. No. [0020] (Family: none)	1-10
A	US, 4929702, A (Rhone-Poulenc Chimie), 29 May, 1990 (29.05.90), Claims & JP, 64-22965, A Claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2000 (01.05.00)Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO00/01750

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C08L83/04, 101/00, C08K5/10, 5/541, C08G59/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C08L83/04, 101/00, C08K5/10, 5/541, C08G59/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-207166, A (旭硝子株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95) 特許請求の範囲、第3頁【0017】、第4頁【0041】【0042】 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, 6-57121, A (積水化学工業株式会社) 1. 3月. 1994 (01. 03. 94) 特許請求の範囲、第3頁【0020】 (ファミリーなし)	1-10
A	US, 4929702, A (Rhone-Poulenc Chimie) 29. 5 月. 1990 (29. 05. 90) 特許請求の範囲 & JP, 64- 22965, A、特許請求の範囲	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01. 05. 00	国際調査報告の発送日 16.05.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮坂 初 男 印	4 J 7729
電話番号 03-3581-1101 内線 3493		

